



수도작 작물의 토양 잔류 Endosulfan 흡수 이행성

최근형[†] · 이득영^{†*} · 류송희 · 노진호 · 박병준 · 문병철 · 김진호^{1,*}

국립농업과학원 농산물안전성부 화학물질안전과, ¹국립경상대학교 농업생명과학연구원 (IALS) 농화학식품공학과

Investigation of the Bioconcentration Factor of Endosulfan for Rice from Soil

Geun-Hyoung Choi[†], Deuk-Yeong Lee^{†*}, Song-Hee Ryu, Byung-Jun Park,
Byung-Cheol Moon and Jin-Hyo Kim^{1,*}

Chemical Safety Division, National Institute of Agricultural Sciences, RDA, Wanju, 55365, Republic of Korea

¹Department of Agricultural Chemistry, Institute of Agriculture and Life Science (IALS),

Gyeongsang National University, Jinju, 52828, Republic of Korea

(Received on November 11, 2017. Revised on March 6, 2018. Accepted on March 8, 2018)

Abstract Endosulfan has not allowed to use in agriculture since 2012 in South Korea, but the residue issue in crop is not solved due to the long half-life of endosulfan in environment. In this study, the plant uptake of endosulfan was investigated from soil to rice through the calculation of bioconcentration factor (BCF). The plant uptake experiments were designed on the two different endosulfan concentrations (3 and 10 mg kg⁻¹) in the soil, and endosulfan was quantified by GC-ECD analysis. From the experiments, only endosulfan was detected in the rice straw (0.546 and 1.258 mg kg⁻¹ as total endosulfan in the low and the high contaminated soil), but not in brown rice. Thus, the BCF was calculated to 0.125-0.188 in rice straw, and below 0.0001 in brown rice. Additionally, endosulfan sulfate was the main contributor to total endosulfan residue in rice straw.

Key words Bioconcentration Factor, Brown rice, Endosulfan, Plant uptake, Rice straw

<< ORCID

Jin-Hyo Kim

<http://orcid.org/0000-0002-0341-7085>

서 론

과거 유기염소계 농약으로 사용되었던 aldrin, chlordane, DDT, dieldrin, endosulfan 등은 환경잔류성과 높은 독성으로 인해 잔류성유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)로 지정되었고, 현재 사용 및 생산이 금지되어 있다(Choi et al., 2017b; Kataoka and Takagi 2013; Kim et al., 2015). 이들 중 Endosulfan은 국내에서 지오릭스라는 상표명으로 2011년까지 등록·사용되었으며, 낮은 농도에서도

탁월한 살충력을 나타내어 응애와 담배나방 방제에 자주 사용되었다. 하지만 우수한 약효에도 불구하고 포유동물에 대한 독성과 환경 잔류성으로 인해 2012년 이후 endosulfan 농약의 품목이 전면 등록 취소되었다(Choi et al., 2017a).

Endosulfan은 두 개의 이성질체로 α -와 β -isomer를 가지며, 대사체로 endosulfan sulfate가 있다. 이들은 토양에서 5-8개월의 긴 반감기를 가지는 난분해성 물질로 알려져 있고, 이로 인해 오랫동안 토양에 잔류하며 환경잔류와 작물 잔류 문제를 일으키고 있다(Awasthi et al., 2000; Sohn et al., 2006). 특히, endosulfan은 사용 금지 이후에도 국립농산물 품질관리원에서 실시한 안전성조사 결과 최근 5년간 29작물에서 93회 검출되는 등 작물잔류 문제가 지속적으로 발생하고 있고(NAQS 2016), 국내 경작지 토양과 관개용수에서

*Corresponding author

E-mail: jhkim75@gnu.ac.kr

[†]The authors are equally contributed.

도 endosulfan이 꾸준히 검출되고 있다(Park et al., 2013; Lim et al., 2016; Lim et al., 2017). 따라서, endosulfan 잔류로부터 안전한 농산물을 재배하기 위해서는 작물 별 흡수 이행성을 평가하고 이를 근거로 한 경작지 안전관리 정책이 마련될 필요가 있다.

이를 위해, 여러 연구자들은 endosulfan 잔류토양에서 작물을 재배하여 작물의 가식부를 중심으로 endosulfan 흡수 이행성에 대한 연구를 꾸준히 실시해 왔다(Esteve-Turrillas et al., 2005; Hwang et al., 2015; Choi et al., 2017a). 하지만 지금까지의 연구는 발작물인 무, 당근, 배추, 시금치 등을 중심으로 수행되었고(Park et al., 2004; Hwang et al., 2016), 주요 곡류에 해당하는 수도작에 대한 흡수이행성 연구는 부족하였다. 따라서, 본 연구에서는 발작물과 토양환경이 다른 수도작 벼에 대한 endosulfan의 작물흡수이행성을 평가하고자, 식용으로 사용되는 현미와 사료로 사용되는 벧짚에 대한 작물 흡수이행성을 평가하였다.

재료 및 방법

표준품 및 시약

시험에 사용한 α -, β -endosulfan와 endosulfan sulfate 표준품은 Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Germany)에서 구입하여 사용하였고, 작물 흡수이행을 알아보기 위하여 토양에 처리한 endosulfan은 35% 유제이며 한국삼공(Seoul, Republic of Korea)제품을 사용하였다. 시험에 사용한 acetone, acetonitrile, *n*-hexane, dichloromethane, sodium chloride, sodium sulfate anhydrous 그리고 Florisil은 Merck (Darmstadt, Germany)에서 구입하여 사용하였다.

토양 준비 및 벼 재배

시험에 사용한 토양은 전북 완주군 국립농업과학원 시험 포장에서 수집하여 5 mm 체를 사용하여 걸러낸 토양을 시험에 사용하였으며, 시험에 사용한 토양 특성은 Table 1에 나타내었다.

시험 토양에 endosulfan 35% 유제를 이용하여 명목상 토양의 농도가 3 mg kg^{-1} 과 10 mg kg^{-1} 이 되도록 처리한 후 48 h 동안 회전식 교반기로 균질화 한 후 1/2000 a 포트에 담고, 30일간 숙성 후 시험에 사용하였다. 시험에 사용한 벼는 신동진 품종을 사용하였으며, 6월 3일에 이앙하였고, Lee 등(2012)의 방법에 따라 시비하였다. 이앙 후 138일간 재배한 벼를 수확하여 벧짚과 현미를 분리하였으며, 수확한

시료는 드라이아이스를 넣고 분쇄하여 분석 전까지 -20°C 에서 냉동 보관하였다. 벼 수확 시 토양도 함께 수집하여 읍지에서 풍건한 뒤 냉동 보관하여 시료로 사용하였다.

토양 및 작물 중 endosulfan 분석

Choi 등(2017a)의 방법에 따라 시료 25 g을 acetone 100 mL로 추출한 뒤 고형분을 제거한 후 농축하였다. 농축물은 acetone 10 mL에 재용해하고 분액 여두에 옮긴 후 포화 NaCl 10 mL와 증류수 50 mL를 넣고, dichloromethane 50 mL를 사용하여 3회 추출 후 유기용매 분획물을 농축하였다. 농축된 잔사물은 *n*-hexane 2 mL에 재용해 후 130°C 에서 48 h 동안 활성화 시킨 Florisil (0.150-0.250 mm)을 칼럼에 충전 후 *n*-hexane으로 conditioning 하고, *n*-hexane/dichloromethane (4/1, v/v)으로 washing 후 *n*-hexane/dichloromethane/acetonitrile (0.99/1.00/0.01, v/v/v)용액으로 elution하여 정제물을 확보하였다. 최종 농축된 잔사물은 2 mL *n*-hexane에 용해 한 뒤 syringe filter로 걸러낸 후 gas chromatography (GC) 분석에 사용하였으며, 기기분석 장비 및 조건은 Choi 등(2017a) 방법과 동일하였다.

Endosulfan 분석법 검증

본 실험에서 endosulfan과 대사체인 endosulfan sulfate를 정량분석하기 위하여 0.001-0.5 mg/kg 범위에서 검량곡선을 작성한 결과 α -endosulfan, β -endosulfan 그리고 endosulfan sulfate 모두 R^2 가 0.999이상으로 직선성이 양호한 것으로 확인 되었으며, 정량한계는 α -endosulfan, β -endosulfan 그리고 endosulfan sulfate에서 각각 0.0002, 0.0002 그리고 $0.0005 \text{ mg kg}^{-1}$ 으로 나타났다. 토양, 현미, 벧짚에서 회수율은 0.005 mg kg^{-1} , 0.020 mg kg^{-1} 과 0.100 mg kg^{-1} 수준에서 각 이성체별로 진행하였으며 토양에서 78.5 – 85.4%, 현미에서 81.0 – 90.8%, 벧짚에서 82.4-93.1%로 각각 확인되었고, 상대표준편차는 6.7-9.8%로 확인되었다.

벼에 대한 Endosulfan의 생물농축계수 산출

생물농축계수(bioconcentration factor, BCF)는 Hwang 등(2016)이 사용한 방법을 사용하였으며 벼의 이앙 시점 토양 잔류농도(C_s)를 기준으로 endosulfan의 현미와 벧짚의 잔류농도(C_p)를 조사하여 산출하였다.

$$BCF = C_p / C_s$$

Table 1. Physico-chemical properties of experimental soil for pot experiment

Texture	pH (1:5)	EC (dS m ⁻¹)	OM (g kg ⁻¹)	Avail. P ₂ O ₅ (mg kg ⁻¹)	Exch. Cations (cmol _c kg ⁻¹)		
					K	Ca	Mg
Sandy clay loam	5.4	3.80	19.8	134.7	0.99	6.7	2.8

Table 2. Endosulfan residue and contribution ratio in this experimental soil

Treatment	At transplanting		At harvest		
	Total endosulfan	α -endosulfan	β -endosulfan	Endosulfan sulfate	Total endosulfan
Low	2.899	0.061 (10.7%)	0.129 (22.7%)	0.378 (66.6%)	0.567
High	10.067	0.570 (18.4%)	0.627 (20.3%)	1.897 (61.3%)	3.094

Table 3. Total endosulfan residue and BCF in rice straw and brown rice

	Treatment	Endosulfan (mg kg ⁻¹)				BCF _{fw} ^a	BCF _{dw} ^b
		α -	β -	-sulfate	Total		
Rice straw	Low	0.004	0.005	0.538	0.546	0.188	0.298
	High	0.016	0.008	1.234	1.258	0.125	0.198
Brown rice	Low	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	-
	High	< LOQ	< LOQ	< LOQ	< LOQ	-	-

^a BCF_{fw} was the bioconcentration factor based on the fresh weight of biomass; ^b BCF_{dw} was the bioconcentration factor based on the dry weight of biomass

결과 및 고찰

벼에 대한 endosulfan의 흡수이행성

벼는 주요 식량작물로서 일일 섭취량이 많으며, endosulfan과 같은 POPs에 오염될 경우 식이섭취로 인한 노출량이 크게 높아질 수 있다. 따라서, 식이섭취량이 많은 주요 작물에 대한 POPs 잔류평가는 농산물 안전관리에서 매우 중요하다. 특히, 이들 POPs는 이미 국내에서 사용되지 않으므로 경작지 잔류에 의한 작물 흡수이행 평가를 통해 적절히 관리하면 POPs로부터 안전한 농산물을 생산할 수 있다. 작물 흡수이행성은 토양 잔류농도를 기준으로 흡수이행성을 평가하는 생물농축계수(Bioconcentration Factor, BCF)를 주로 이용하고 있으며, 본 연구에서는 명목상 endosulfan의 농도가 3 mg kg⁻¹과 10 mg kg⁻¹이 되도록 오염시킨 토양에서 시험을 진행하였다.

벼 이앙시점 토양 중 총 endosulfan은 2.899 mg kg⁻¹과 10.067 mg kg⁻¹였으며, 이앙 후 138일이 지난 수확 시점 토양 중 총 endosulfan은 0.567 mg kg⁻¹과 3.094 mg kg⁻¹이었고, 총 endosulfan 중 endosulfan sulfate의 잔류비가 61%로 높게 나타났다. 이는 α -, β -endosulfan이 분해되어 대사체인 endosulfan sulfate로 잔류 되기 때문으로 토양 잔류량 감소와 대사체 잔류비에 관한 결과는 여러 연구자의 앞선 보고와 유사하였다(Choi et al., 2017a; Hwang et al., 2016).

벼에서의 endosulfan의 잔류량은 가식부위인 현미부분과 사료로 이용되는 벃짚으로 나누어서 잔류량을 조사하였다. 저농도 처리구(3 mg kg⁻¹)와 고농도 처리구(10 mg kg⁻¹)에서 가식부위인 현미 중 잔류 endosulfan은 모두 정량한계 미만이었다. 반면, 벃짚 중 잔류 endosulfan은 저농도 처리구와 고농도 처리구에서 각각 0.546 mg kg⁻¹, 1.258 mg kg⁻¹

으로 확인되었으며, endosulfan 이성체별 잔류 양상은 토양 중 잔류양상과 같이 endosulfan sulfate 잔류비율이 가장 높게 나타났고, 이는 채소류에서 보고된 endosulfan sulfate 잔류비(42-68%)보다 높은 98% 수준으로 매우 높았다(Choi et al., 2017a) (Table 2).

이앙시기 토양 중 endosulfan 잔류농도와 수확 후 벃의 부위별 잔류농도를 이용하여 총 endosulfan에 대한 BCF를 산출하였다. 현미 중 endosulfan은 정량한계 미만으로 현미의 BCF는 <0.0001로 예측되었다. 벃짚의 생물 기준 BCF는 저농도와 고농도 오염 처리구에서 각각 0.188과 0.125로 확인되었으며, 수분함량(평균 63%)을 고려한 건물 중 BCF는 저농도와 고농도 오염처리 구간에서 각각 0.298과 0.198로 확인되었다. 이는 상추, 배추 등 엽채류에서 관찰된 BCF 값보다 높고, 당근 등 근채류의 BCF값과 유사한 것으로 나타났다(Choi et al., 2017a; Park et al., 2004; Hwang et al., 2016).

Endosulfan은 국내 사용등록 취소 이후에도 꾸준히 경작지 토양에서 검출되고 있다. 따라서, 본 연구와 그 동안의 연구 결과들을 종합해 볼 때 endosulfan에 대한 작물 흡수이행성은 구체적인 시험 조건에 따라 BCF값이 일부 달라질 수 있지만, 벃짚으로의 흡수이행은 확인된 사실이다. 특히, 본 시험에서 가식부위인 현미에서 흡수 이행은 관찰 되지 않았기 때문에, endosulfan이 오염된 경작지에서는 벃 재배를 통해 쌀 생산을 지속적으로 해 나갈 수 있을 것이다. 하지만, 사료로 이용되는 벃짚은 endosulfan의 흡수 이행이 확인되었기 때문에 사료 급여를 위해서는 endosulfan 잔류 위해성 평가가 선행 되어야 할 것이다. 다만, 쌀 생산 후 벃짚을 수집 소각한다면 phytoextraction을 통한 토양 잔류 endosulfan 제거와 안전한 식량 생산이라는 두가지 목적을 증장기적으로 해결해 나갈 수 있는 방법이 될 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 농촌진흥청 공동연구사업(PJ013816)의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

Literature Cited

- Awasthi, N., R. Ahuja and A. Kumar (2000) Factors influencing the degradation of soil-applied endosulfan isomers. *Soil Biol. Biochem.* 32(11-12):1697-1705.
- Choi, G. H., D. K. Jeong, S. J. Lim, J. H. Ro, S. H. Ryu, B. C. Moon, B. J. Park and J. H. Kim (2017a) Plant Uptake Potential of Endosulfan from Soil by Carrot and Spinach. *J. Appl. Biol. Chem.* 60(4):339-342.
- Choi, G. H., D. Y. Lee, D. K. Jeong, S. Kuppusamy, Y. B. Lee, B. J. Park and J. H. Kim (2017b) Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) concentrations in the South Korean agricultural environment: A national survey. *J. Integr. Agric.* 16(8):1841-1851.
- Esteve-Turrillas, F. A., W. C. Scott, A. Pastor and J. R. Dean (2005) Uptake and bioavailability of persistent organic pollutants by plants grown in contaminated soil. *J. Environ. Monit.* 7(11):1093-1098.
- Hwang, J. I., S. Y. Kwak, S. H. Lee, M. S. Kang, J. S. Ryu, J. G. Kang, H. H. Jung, S. H. Hong and J. E. Kim (2016) Establishment of safe management guideline based on uptake pattern of pesticide residue from soil by radish. *Korean J. Environ. Agric.* 35(4):278-285.
- Hwang, J. I., S. E. Lee and J. E. Kim (2015) Plant uptake and distribution of endosulfan and its sulfate metabolite persisted in soil. *PLoS One* 10(11):e0141728.
- Kataoka, R. and K. Takagi (2013) Biodegradability and biodegradation pathways of endosulfan and endosulfan sulfate. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 97(8):3285-3292.
- Kim, J. H., Y. S. Ok, G. H. Choi and B. J. Park (2015) Residual perfluorochemicals in the biochar from sewage sludge. *Chemosphere* 134:435-437.
- Lee, C. H., K. Y. Jung and S. T. Kim (2012) Behavior of nitrogen released from Chinese Milk Vetch in paddy soil by using stable ^{15}N trace. *Korean J. Soil Fert.* 45(6):1094-1099.
- Lim, S. J., Y. T. Oh, Y. S. Jo, J. H. Ro, G. H. Choi, J. Y. Yang and B. J. Park (2016) Persistent Organic Pollutants (POPs) Residues in Greenhouse Soil and Strawberry Organochlorine Pesticides. *Korean J. Environ. Agric.* 35(1):6-14.
- Lim, S. J., Y. T. Oh, S. Y. Kim, J. H. Ro, G. H. Choi, S. H. Ryu, S. S. Kim and B. J. Park (2017) Residues of Organochlorine Pesticides in Agricultural Waters and Its Risk Assessment of Aquatic Creature. *Korean J. Pestic. Sci.* 21(2):191-197.
- NAQS (2016) 2015 Report for Safety Management Results, National Agricultural Products Quality Management Service (NAQS), Ministry of Agriculture Food and Rural Affairs, Republic of Korea.
- Park, B. J., B. M. Lee, C. S. Kim, K. H. Park, S. W. Park, H. Kwon, J. H. Kim, G. H. Choi and S. J. Lim (2013) Longterm Monitoring of Pesticide Residues in Arable Soils in Korea. *Korean. J. Pestic. Sci.* 17(4):283-292.
- Park, H. J., J. H. Choi, B. J. Park, C. S. Kim, Y. B. Lim and G. H. Ryu (2004) Uptake of endosulfan and procymidone from arable soil by several vegetables I (green house study). *Korean J. Pestic. Sci.* 8(4):280-287.
- Sohn, H. Y., H. J. Kim, E. J. Kum, J. B. Lee and G. S. Kwon (2006) Simple and Rapid Evaluation System for Endosulfan Toxicity and Selection of Endosulfan Detoxifying Microorganism Based on *Lumbricus rubellus*. *J. Life Sci.* 16(1):108-113.

수도작 작물의 토양 잔류 Endosulfan 흡수 이행성

최근형[†] · 이득영^{†*} · 류송희 · 노진호 · 박병준 · 문병철 · 김진호^{1,*}

국립농업과학원 농산물안전성부 화학물질안전과, ¹국립경상대학교 농업생명과학연구원 (IALS) 농화학식품공학과

요약 엔도설판은 2012년부터 생산 및 판매가 금지된 유기염소계 농약이지만, 높은 잔류특성으로 인해 최근까지 경작지토양에서 검출되고 있다. 특히 이러한 유기오염물질은 토양에서 작물로 흡수이행되어 작물잔류와 안전성에 영향을 미치고 있다. 본 연구에서는 수도작 작물에서의 엔도설판 흡수이행성을 측정하고자 3 mg kg⁻¹과 10 mg kg⁻¹ 엔도설판오염 처리구에서 각각 버를 재배한 후 현미와 벧짚에서의 생물농축계수(BCF)를 산출하였다. 벧짚에서의 BCF는 0.125-0.188(생물기준)로 확인되었고, 현미에서는 엔도설판이 불검출되어 정확한 BCF (<0.0001) 산출이 어려웠다.

색인어 엔도설판, 흡수이행, 생물농축, 수도작, 버